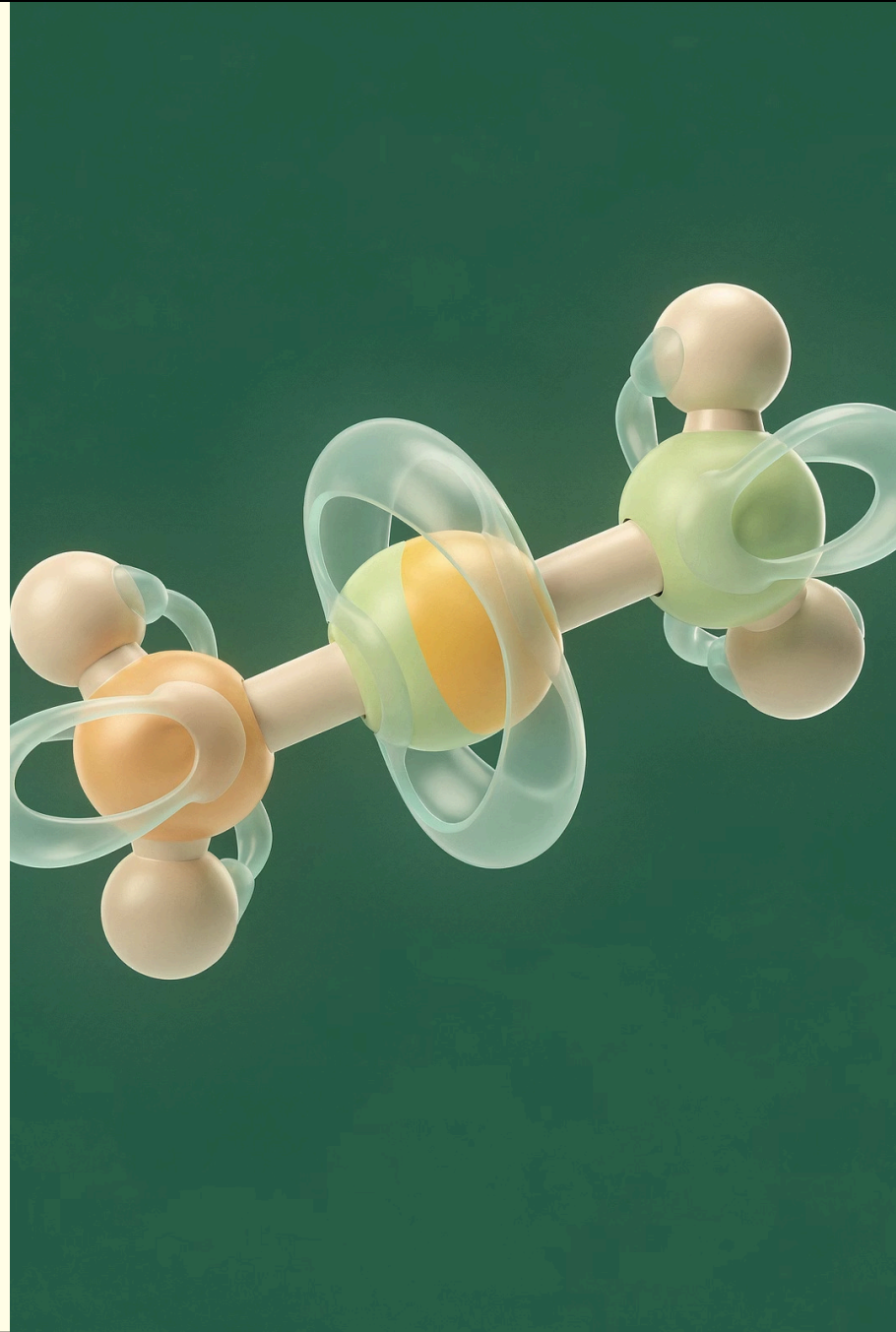
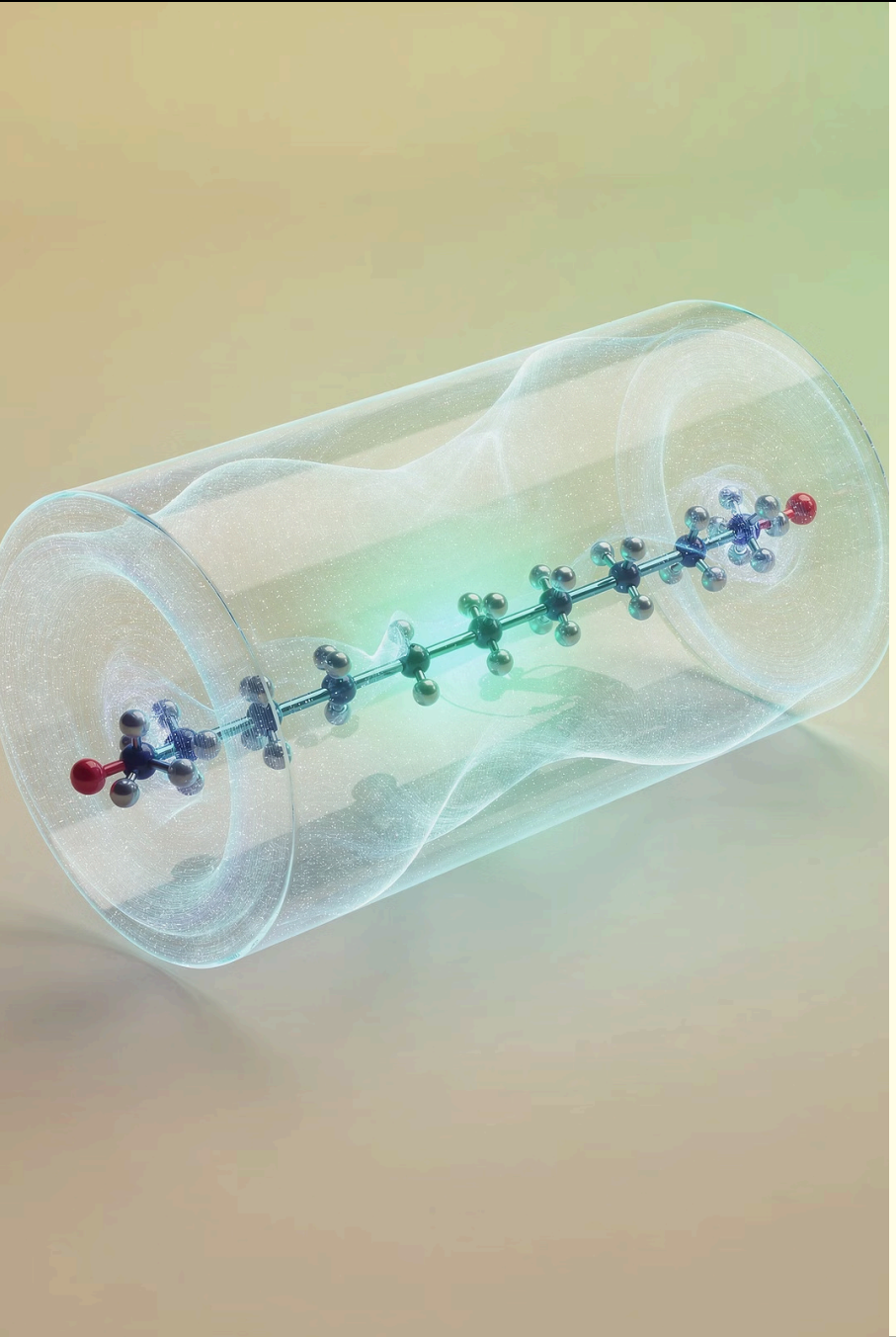
Alkinlere Katılma Tepkimeleri

Kimyasal Reaktivitenin Hassas Dengesi ve Moleküler İnşanın İlkeleri

Ders Sunumu — *Teradigma*





Karbon Üçlü Bağı: Yapısal Kimlik

Alkinler, yapılarında en az bir C≡C üçlü bağı barındıran doymamış hidrokarbonlardır.

sp Hibritleşmesi

Üçlü bağdaki karbon atomları **sp hibritleşmesi**ne tabidir; bağ açısı 180°, geometri lineerdir.

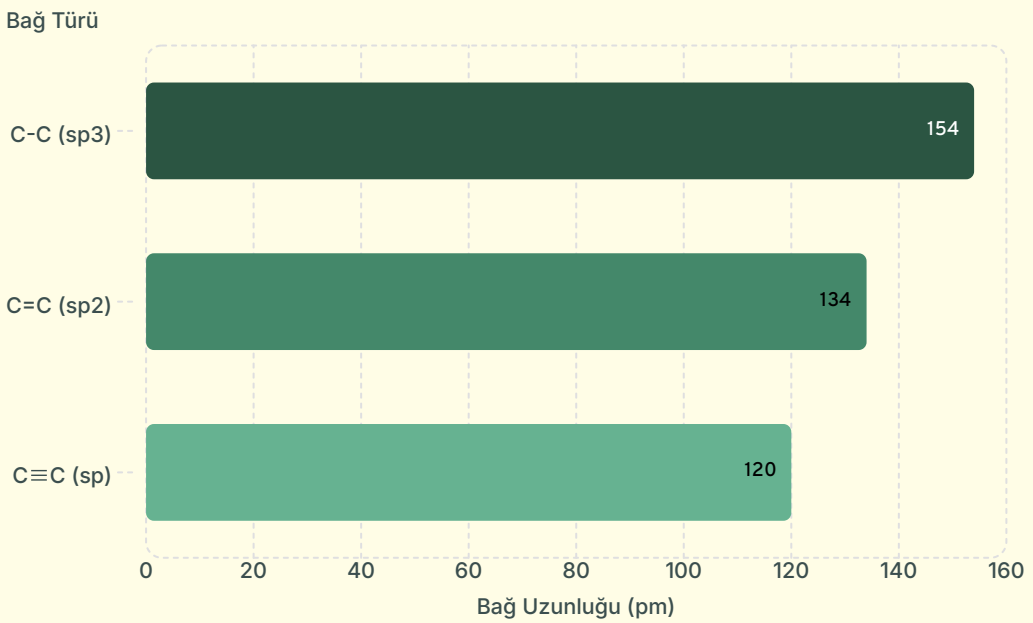
π Bağları

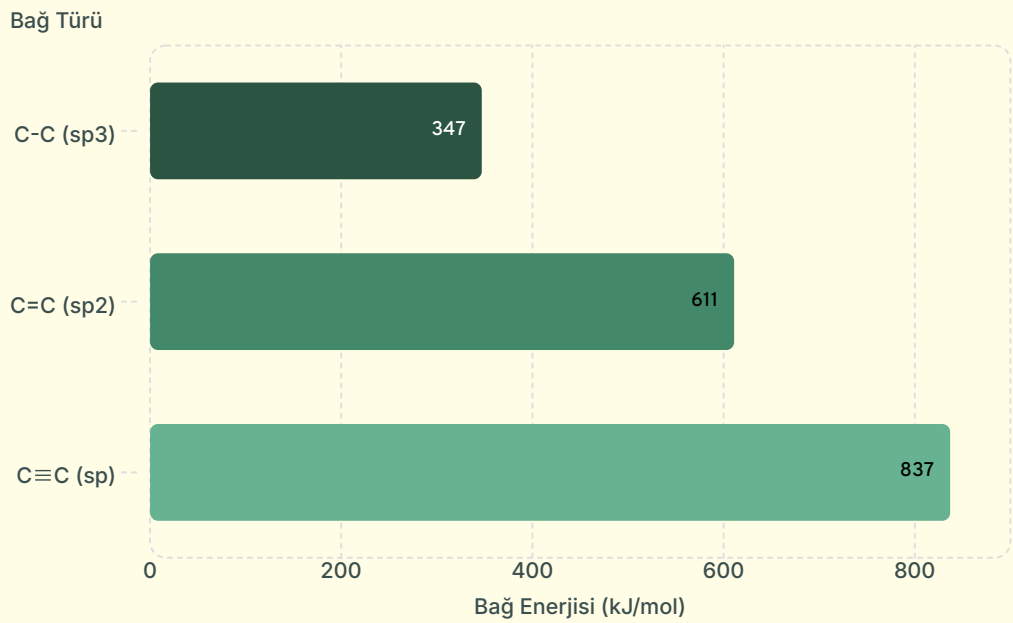
Hibritleşmeye katılmayan iki p orbitali (py ve pz), sigma bağ eksenine dik konumlanarak iki adet π bağı oluşturur.

Silindirik π Bulutu

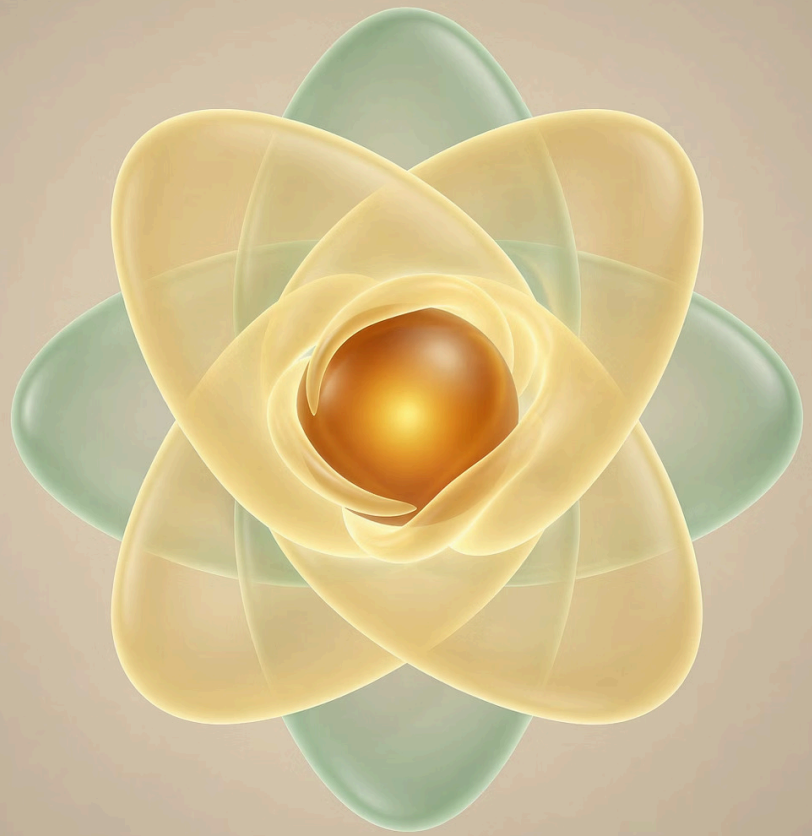
Bu yapı, alkinlere özgü silindirik π elektron bulutu ile yüksek bir potansiyel enerji deposu inşa eder.

Bağ Uzunluğu ve Enerji Karşılaştırması





Her π bağı yaklaşık 200–230 kJ/mol enerji barındırır; σ bağına kıyasla daha zayıf olan bu π bağları, alkinleri kararlı bir σ bağına dönüşme eğilimi taşıyan yüksek enerjili sistemler olarak konumlandırır.



sp Hibritleşmesinin Asitlik Üzerindeki Etkisi

sp hibrit orbitalinin %50 oranında s karakteri taşıması, elektronların çekirdeğe daha yakın tutulmasını sağlar.

25

Terminal Alkinler

R-C≡C-H için pKa değeri

44

Alkenler

pKa değeri

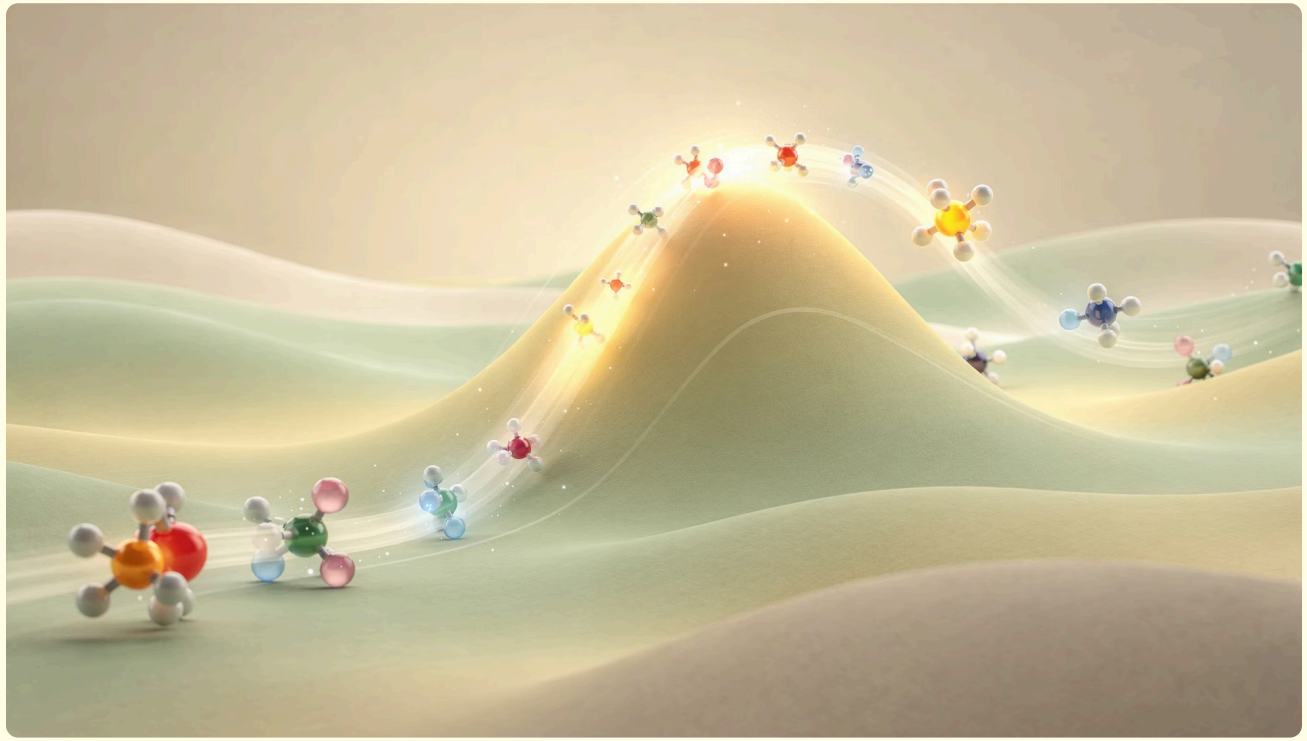
50

Alkanlar

pKa değeri

Bu olağanüstü asitlik farkı, terminal alkinlerin metal asetilürler oluşturmasına ve karbon-karbon bağı inşasında nükleofil olarak kullanılmasına zemin hazırlar.

Kararlılık-Reaktivite Paradoksu: Bir Tefekkür Noktası



Alkinler, alkenlerden daha yüksek potansiyel enerjiye sahip olmalarına karşın elektrofilik katılma tepkimelerinde alkenlerden *daha yavaş* tepkime verirler.

> Atomlar, salt enerji yoğunluğuna göre başıboş hareket etseydi, alkinlerin kontrolsüz ve patlayıcı biçimde tepkimeye girmesi beklenirdi. Oysa ara basamakta oluşan vinil katyonunun kararsızlığı, reaksiyonu belirli bir aktivasyon enerjisi bariyeriyle sınırlandırılmış, kontrollü ve aşamalı bir sürece dönüştürür — bu, maddeye kodlanmış bir emniyet mekanizmasıdır.

Hidrohalojenasyon: Genel Bakış

Hidrojen halojenürlerin (HCl, HBr, HI) alkinlere katılması, vinil halojenür ve geminal dihalojenür üretiminde temel bir yöntemdir.

01

Yaklaşma

Mekanizma elektrofilik katılma yoluyla işler; HX molekülü alkinin zengin π elektron bulutuna yaklaşır.

02

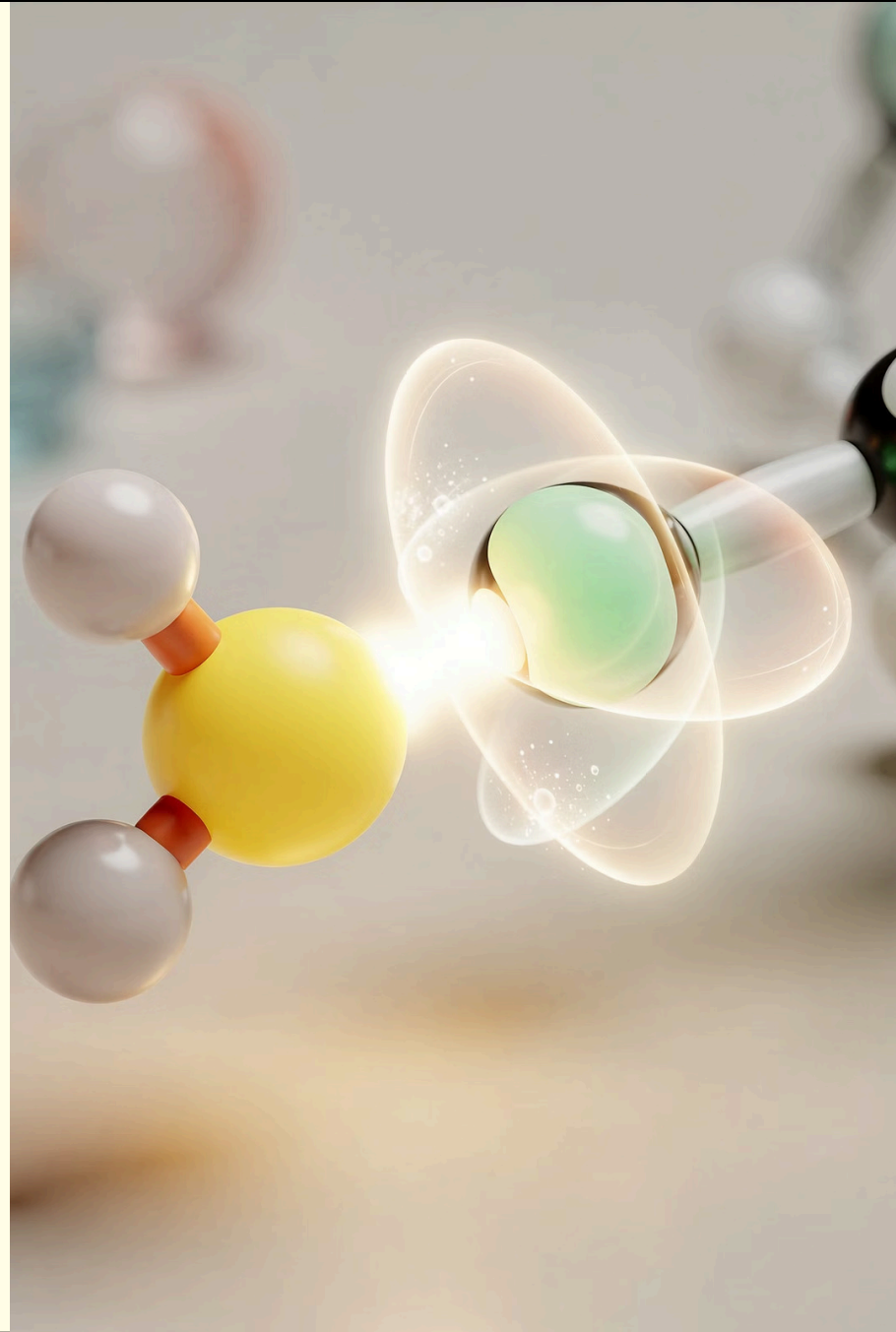
Proton Transferi

İlk adımda H^+ (elektrofil), üçlü bağdan elektron alarak bir karbona bağlanır; X^- ortamdan ayrılır.

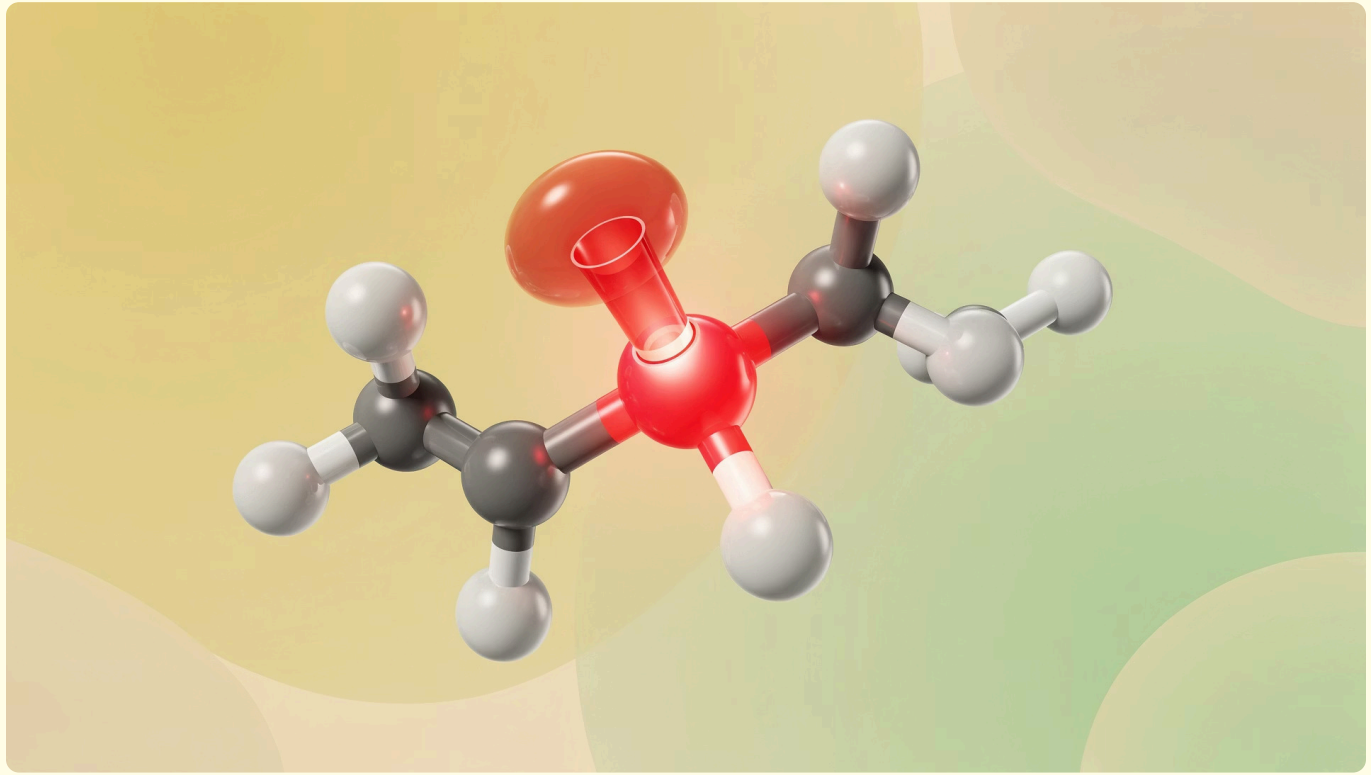
03

Vinil Katyonu

Ara ürün olarak son derece kararsız bir **vinil katyonu** oluşur.



Vinil Katyonu: Hız Belirleyen Basamak



Vinil katyonu, sp hibritleşmeli pozitif yüklü bir karbon içerir; bu yapı, sp2 karbona dayanan alkil katyonlarından çok daha kararsızdır.

- Boş p orbitali, komşu bağların orbitalleriyle dik konumda olduğundan hiperkonjugasyonla stabilizasyonu güçtür
- Vinil katyonunun oluşumu **hız belirleyen basamaktır** (Rate Determining Step)
- Ortamdaki X^- iyonunun nükleofilik saldırısıyla vinil halojenür elde edilir

Markovnikov Kuralı: Seçiciliğin Kökeni

Asimetrik (terminal) alkinlere HX katıldığında, hidrojen hidrojence zengin (uçtaki) karbona, halojen ise daha sübstitüye (içteki) karbona bağlanır.

Seçicilik Nedeni

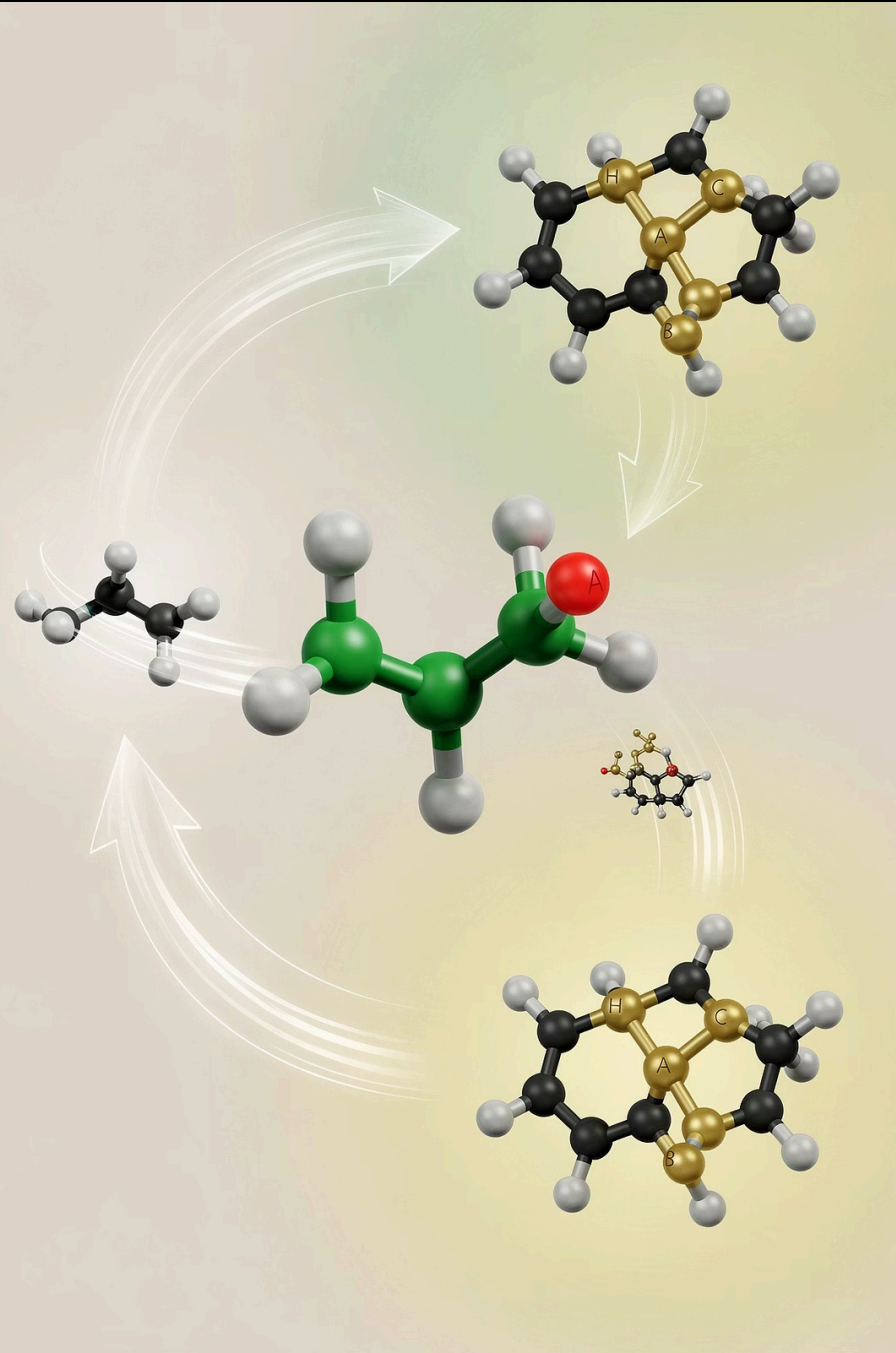
Bu tercih rastgele bir seçim değil; daha sübstitüye karbon üzerindeki pozitif yükün alkil gruplarının indüktif ve hiperkonjugasyon etkileriyle stabilize edilmesinin doğal sonucudur.

Minimum Enerji Patikası

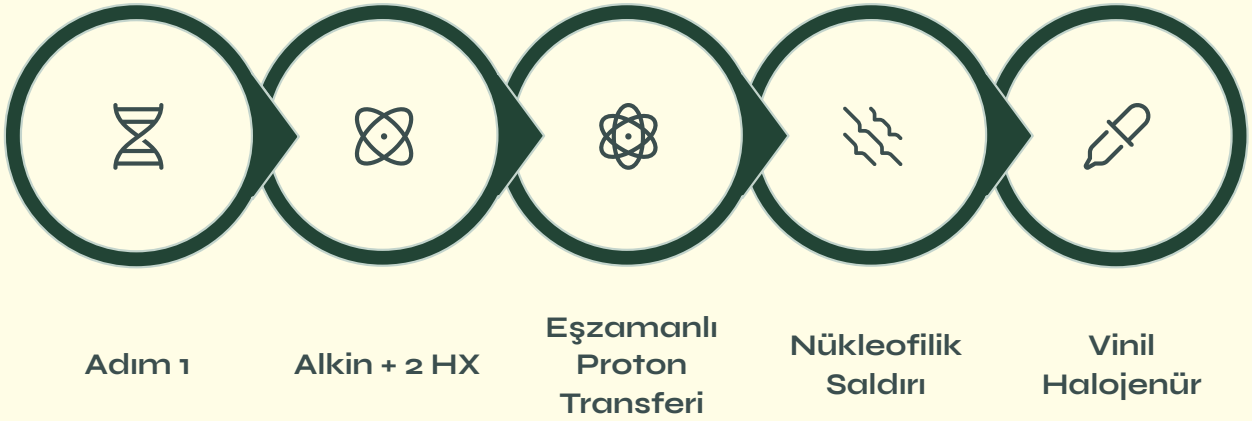
Reaksiyon, termodinamik yasaların belirlediği **minimum enerji patikasını** izler.

Zorunluluk

Madde, bu yasalar çerçevesinde hareket etmekle mükellef kılınmıştır; seçimi bizzat yapmaz.



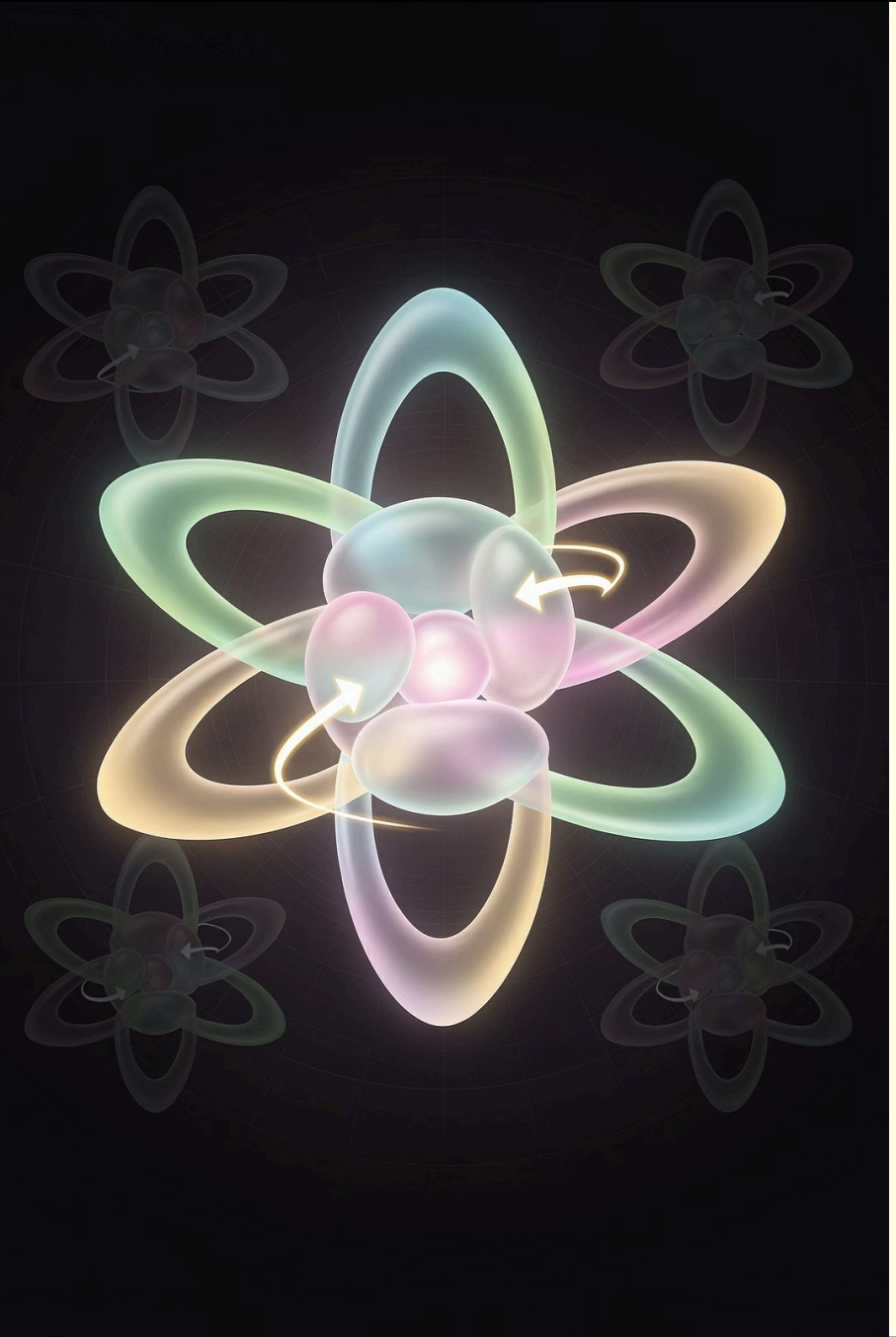
Termoleküler Mekanizma: İnce Ayarlı Bir Alternatif



Bazı koşullarda (yüksek HX konsantrasyonu veya gaz fazı) reaksiyon ikinci dereceden kinetik yerine **termoleküler** bir mekanizma üzerinden yürüyebilir.

Hız = $k[Alkin][HX]^2$

Birinci HX protonu sağlarken, ikinci HX eş zamanlı nükleofilik saldırıyı gerçekleştirir. Bu düzenleme, vinil katyonunun oluşumunu bypass ederek reaksiyonun koşullara göre nasıl hassas bir ince ayar içinde işlediğini ortaya koyar.



Geminal Dihalojenür Oluşumu: Rezonans Stabilizasyonu

Aşırı HX varlığında, oluşan vinil halojenür ikinci kez tepkimeye girerek her iki halojenin aynı karbona bağlandığı geminal dihalojenürü verir.

Rezonans Stabilizasyonu

İkinci adımdaki karbokatyon, halojen atomunun ortaklanmamış elektron çiftleri tarafından **rezonans yoluyla** stabilize edilir.

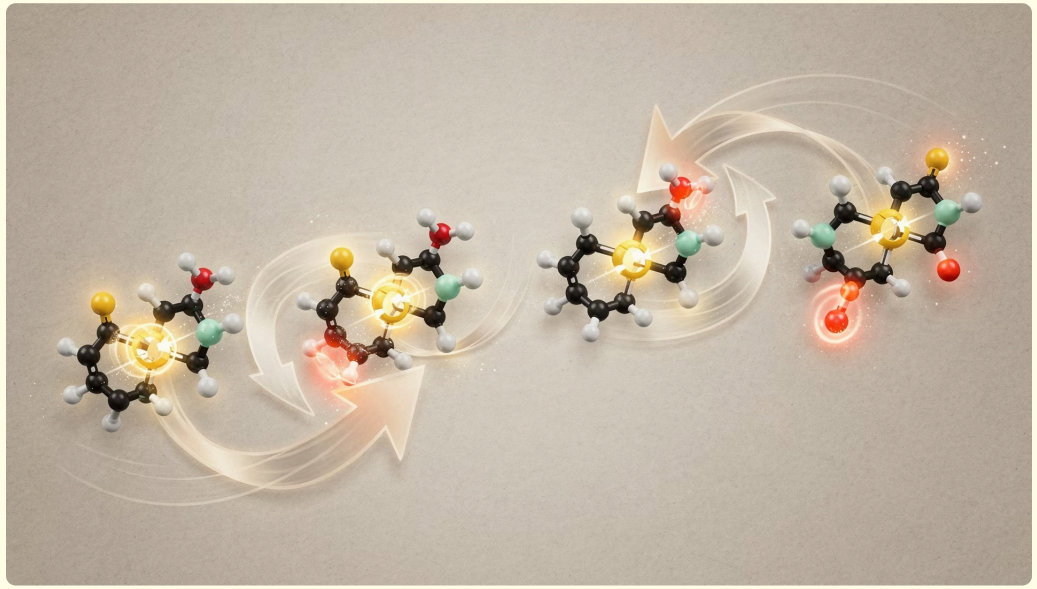
Çift Etki

Halojen indüktif olarak elektron çekici (-I etkisi) olmasına karşın rezonansla elektron vererek (+M etkisi) pozitif yükü dağıtır.

Ürün Dağılımı

Elektronegatiflik ile rezonans kapasitesi arasındaki bu hassas denge, ürün dağılımını belirleyen temel faktördür.

Anti-Markovnikov Katılma: Peroksit Etkisi



Peroksit (ROOR) varlığında yalnızca HBr için mekanizma iyonik yoldan **radikalik yola** kayar.

01

Radikal Üretimi

Peroksit homolitik bölünerek Br• radikali üretir.

02

Radikal Katılması

Br•, daha kararlı karbon radikalini oluşturacak biçimde daha çok sübstitüye karbona bağlanır; radikal diğer karbonda kalır.

03

Anti-Markovnikov Ürün

Sonuçta Br terminal karbona yerleşir: **Anti-Markovnikov vinil bromür** elde edilir.

Radikal kararlılığı: 3° > 2° > 1°

Endüstriyel Uygulama: Vinil Klorür Monomeri (VCM)

Asetilenin HCl ile katılma tepkimesi, PVC üretiminin temel basamağını oluşturur:

$HC \equiv CH + HCl \rightarrow H_2C=CHCl$ (Vinil Klorür Monomeri)

Geleneksel Katalizör

$HgCl_2$ / aktif karbon; yüksek aktivite sağlar ancak cıvanın süblimleşme riski çevresel tehdit oluşturur.

Modern Alternatif

Au bazlı katalizörler — ılıman koşullarda, çevresel risk oluşturmadan aynı dönüşümü gerçekleştirir.

PVC Kullanım Alanları

Su boruları, kablo yalıtkanı, tıbbi kan torbaları — radikalik polimerleşmeyle üretilir.

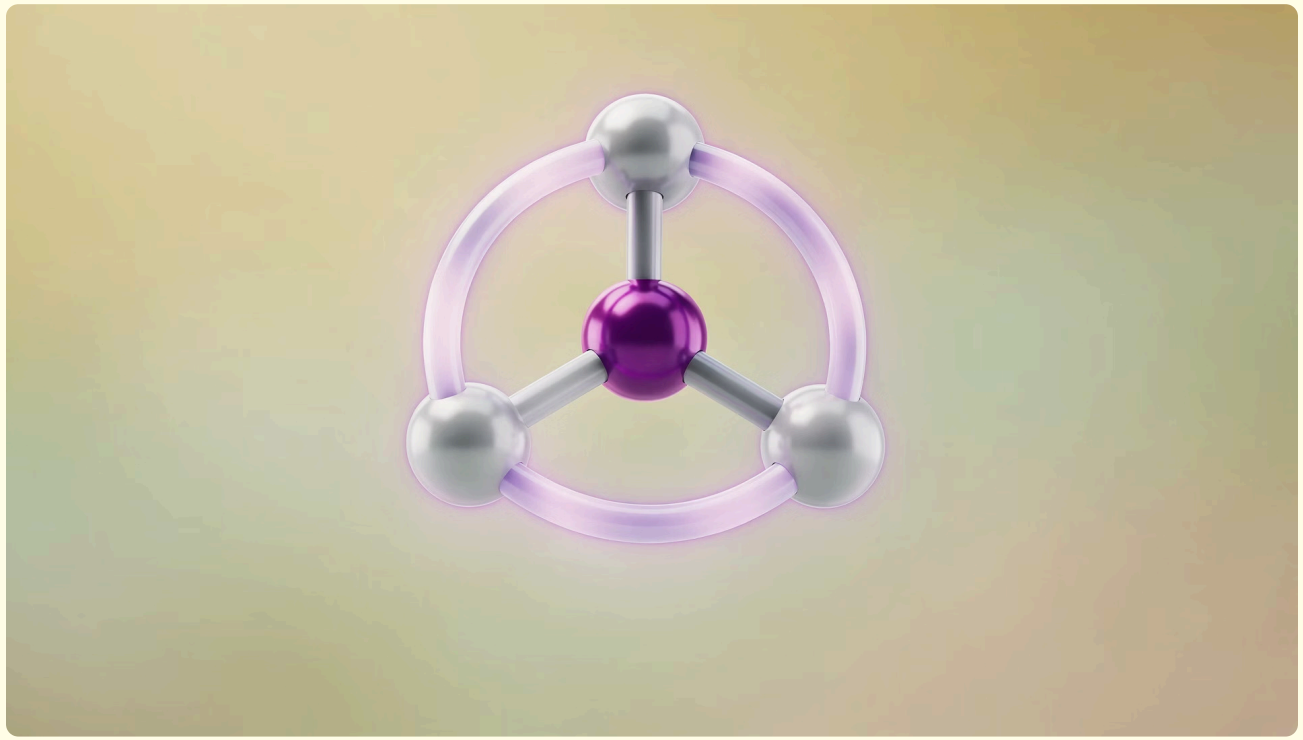
VCM Üretim Yollarının Karşılaştırması

Kriter	Karbür Yolu	Petrol Yolu
Ham madde	Kömür (kalsiyum karbür → asetilen)	Etilen
Reaksiyon tipi	Hidroklorinasyon (katılma)	Oksiklorinasyon ve termal kraking
Atom ekonomisi	%100 teorik, yan ürün yok	HCl geri kazanımı gerekir
Katalizör	$HgCl_2$ (geleneksel) / Au (modern)	Demir/bakır tuzları
Enerji tüketimi	Yüksek (elektrik arkı)	Yüksek sıcaklık gerektiren kraking

Bir Tefekkür Noktası: Hammaddeden Sanata

Yanıcı ve basit bir gaz olan asetilenin, yakıcı ve zehirli bir asit olan HCl ile birleşerek medeniyetin altyapısını oluşturan inert, dayanıklı ve güvenli bir malzemeye dönüşmesi tesadüfün üretebileceği bir sonuç değildir. Bilim bu dönüşümün "nasıl" gerçekleştiğini (mekanizmayı) açıklar; tefekkür ise ham maddedeki bu potansiyelin kime ve neye hizmet etmek üzere kodlandığını sorgular.

Halojenasyon: Anti-Katılma ve Stereokimya



Cl_2 veya Br_2'nin alkinlere katılması, inert çözücü içinde (CCl_4, CH_2Cl_2) gerçekleştirilir ve baskın olarak **trans-dihaloalken** ürünü verir.

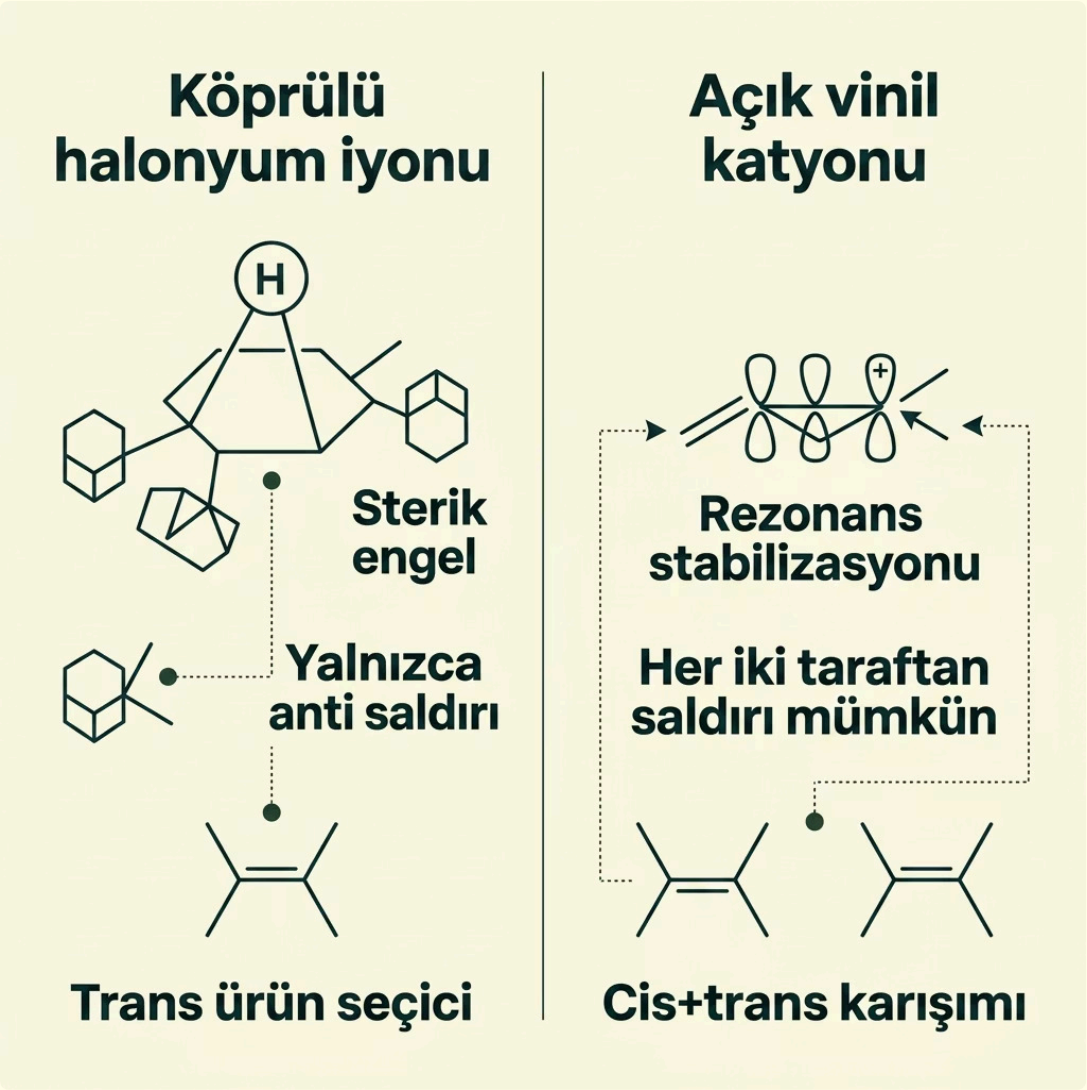
- Halojen molekülü alkinin π elektronlarıyla etkileşerek siklik bir **halonyum iyonu** (bromonyum/kloronyum) ara ürünü oluşturur; bu yapı pozitif yükü tek bir karbonda yoğunlaşmaktan korur
- Halojenür iyonu (X^-), halonyum halkasının sterik engeli nedeniyle yalnızca **ters taraftan (anti)** saldırabilir
- Bu zorunluluk, halojenlerin birbirine zıt konumlarda (trans) yerleştiği stereoseçici ürünü ortaya çıkarır

İkinci Mol Halojen ve Doymamışlık Testi

İkinci mol halojenin katılmasıyla kalan π bağı da tepkimeye girer; **tetrahaloalkan** (dört halojenli doymuş yapı) meydana gelir.

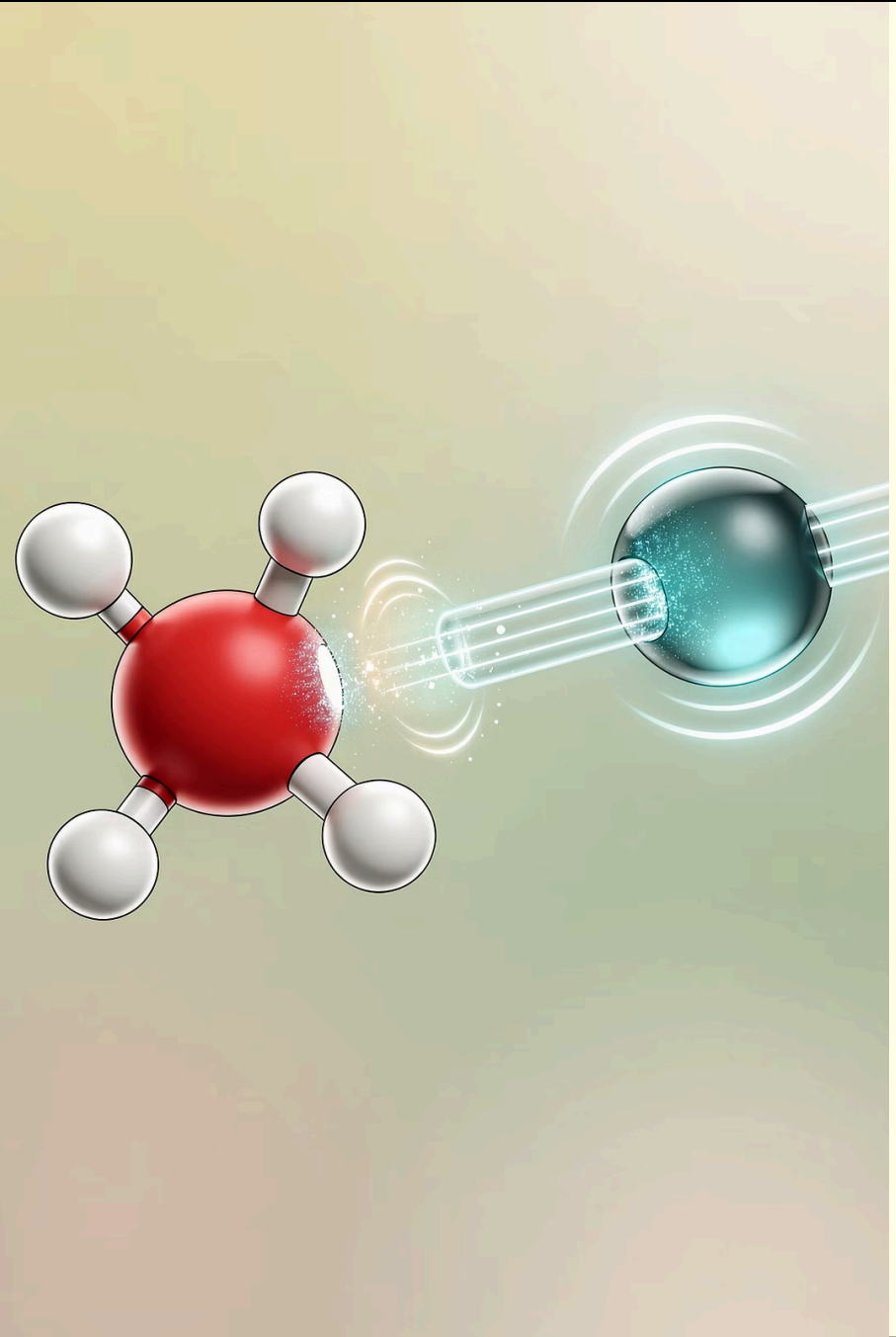
- Brom suyunun (Br_2) kırmızı-kahverengi rengi, alkinlerle temas ettiğinde giderilir (renksiz hale gelir). Bu renk değişimi, laboratuvarda doymamışlığın tespiti için basit ve güvenilir bir **belirteç** olarak kullanılır.

Halonyum İyonu mu, Açık Vinil Katyonu mu?



Alkinlerin halojenasyonunun her durumda köprülü iyon üzerinden yürüyüp yürümediği bilimsel literatürde tartışmalıdır.

- Fenil grubu içeren alkinlerde (örn. fenilasetilen) oluşan katyon rezonansla stabilize edilebildiğinden köprülü iyon yapısı zayıflayabilir
- Bu durumda nükleofilin her iki taraftan saldırma ihtimali doğar; cis ve trans ürün karışımı (seçiciliğin azalması) gözlemlenir
- Moleküler yapının (sübstitüentlerin) reaksiyon yolunu dikte etmesi, kimyasal çeşitliliğin kökenlerinden biridir



Hidratasyon: Su Katılması ve Enol Oluşumu

Alkinler nötr suda tepkime vermez; suyun katılması güçlü asit (H_2SO_4) ve katalizör ($HgSO_4$) gerektirir.

01

Markovnikov Katılması

Terminal alkinlere su katıldığında, Markovnikov kuralı gereği OH grubu içteki (daha sübstitüye) karbona bağlanır.

02

Enol Oluşumu

İlk oluşan ürün, C=C çift bağına bağlı bir hidroksil grubu taşıyan **Enol**dür (vinil alkol).

03

Kararsızlık

Enol yapısı kararsızdır; sistem bu noktada termodinamik kararlılığı sağlayan bir dönüşüme zorlanır.

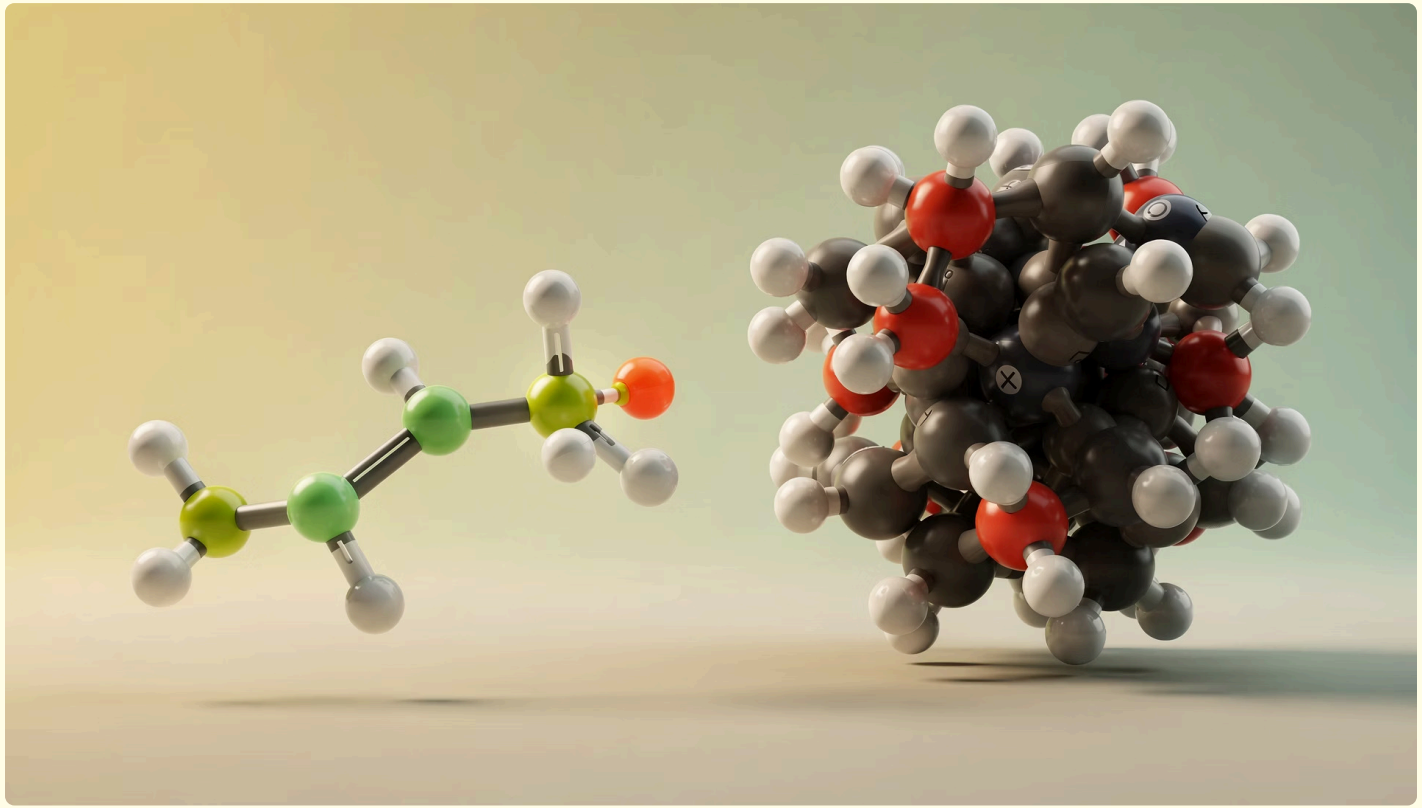
Keto-Enol Totomerleşmesi: Kararlılığın Termodinamik Zorunluluğu

Asidik veya bazik katalizörlerin yardımıyla enoldeki hidrojen oksijenden koparak komşu karbona göç eder; eş zamanlı olarak C=C π bağı kırılarak C=O bağına dönüşür.

$R\text{-}C{\equiv}CH + H_2O \rightarrow (Hg^{2+}, H^+) \rightarrow [Enol] \rightleftharpoons R\text{-}C(=O)\text{-}CH_3$ (Metil Keton)

C=O bağ enerjisi (~745 kJ/mol) C=C bağ enerjisinden (~611 kJ/mol) belirgin biçimde yüksektir. Termodinamik yasalar sistemi daha düşük enerjili keton formuna sürükler; geçici enol kalıcı hale getirilmez.

Hidroborasyon-Oksidasyon: Aldehite Giden Yol



Keton yerine aldehit hedeflendiğinde, hacimli boran reaktifleri (Sia_2BH veya 9-BBN) kullanılarak regioseçicilik tersine çevrilir.

01

Anti-Markovnikov Syn-Katılma

Bor atomu sterik engel nedeniyle uçtaki (daha az kalabalık) karbona bağlanır.

02

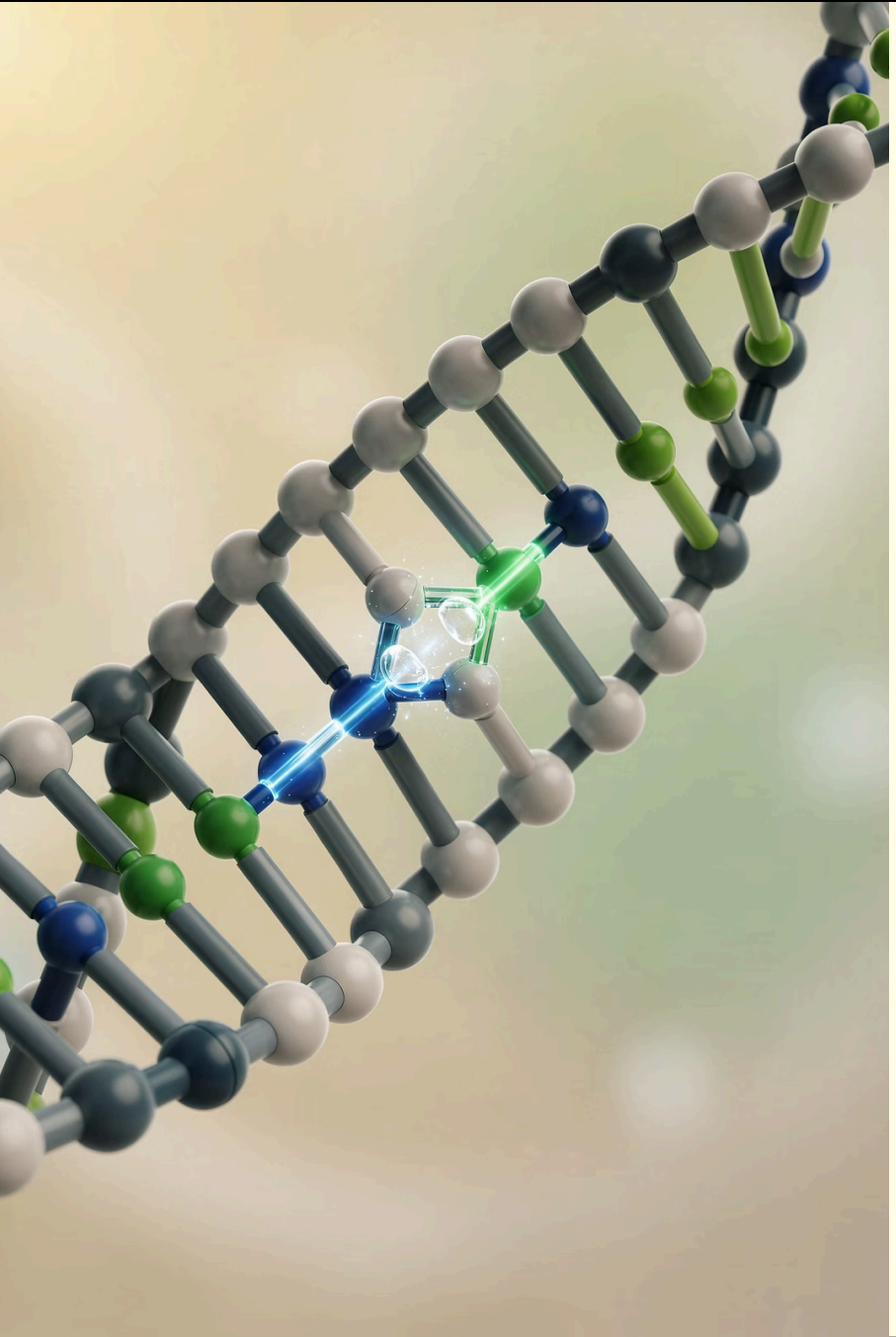
Oksidasyon

Takip eden oksidasyon (H_2O_2, NaOH) işlemiyle bor OH grubuyla yer değiştirir.

03

Aldehit Oluşumu

Oluşan terminal enol, totomerleşerek **aldehite** dönüşür.



DNA'da Totomerleşme: Hassas Ayarın Biyokimyasal Yansıması

DNA bazları (Guanin, Timin) fizyolojik koşullarda baskın olarak **keto** formunda bulunur; Watson-Crick eşleşmesi bu forma göre inşa edilmiştir.

Nadir Enol Dönüşümü

Nadir de olsa proton transferi veya kuantum tünelleme yoluyla **enol** formuna dönüşüm gerçekleşebilir.

Spontane Nokta Mutasyonu

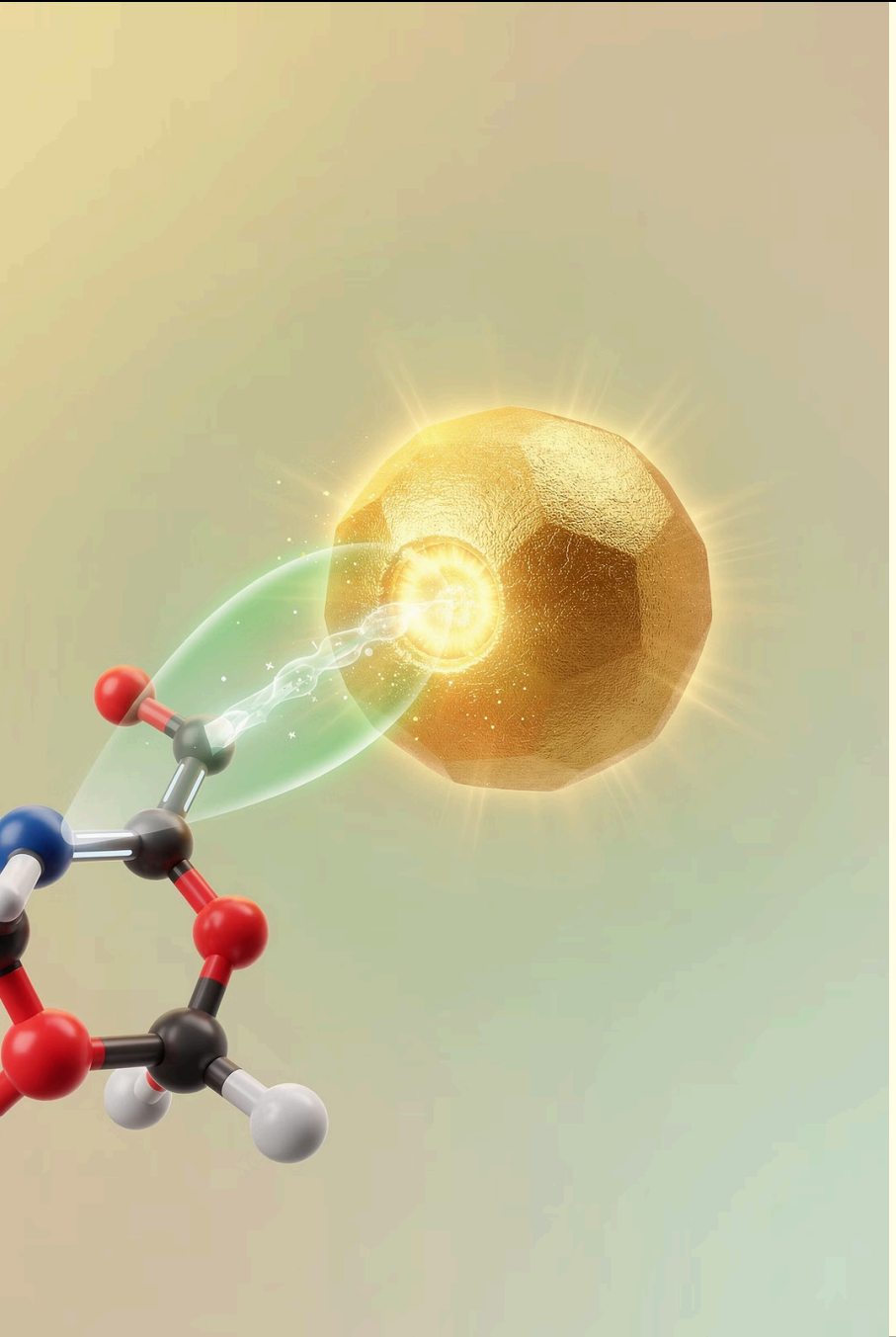
Enol formundaki Timin (T*), Adenin yerine Guanin ile üçlü hidrojen bağı kurabilir → **spontane nokta mutasyonu**.

Oluşma Olasılığı

Enol formunun oluşma olasılığı, gaz fazında ~1 kcal/mol, sulu çözeltide ~8–9 kcal/mol enerji farkıyla 10^{-4}–10^{-5} seviyesinde tutulur.

DNA Kararlılığı: Optimize Edilmiş Bir Enerji Aralığı

Bu enerji aralığı, yaşamın sürdürülebilirliği, bilginin korunması ve kontrollü çeşitlilik için optimum bir noktada ayarlanmış görünmektedir — bu, maddenin kendiliğinden ulaşamayacağı bir hassasiyettir.



Altın (Au) Katalizi: Soy Metalin Aktivasyonu

Katyonik Au(I) ve Au(III) kompleksleri, alkinlerin π bağlarını aktive etmede olağanüstü bir **yumuşak Lewis asitliği** sergiler.

π-Kompleksi

Au(I), alkinle bir π-kompleksi kurarak C≡C bağını nükleofilik saldırılara hazır hale getirir; aktivasyon enerjisi düşer.

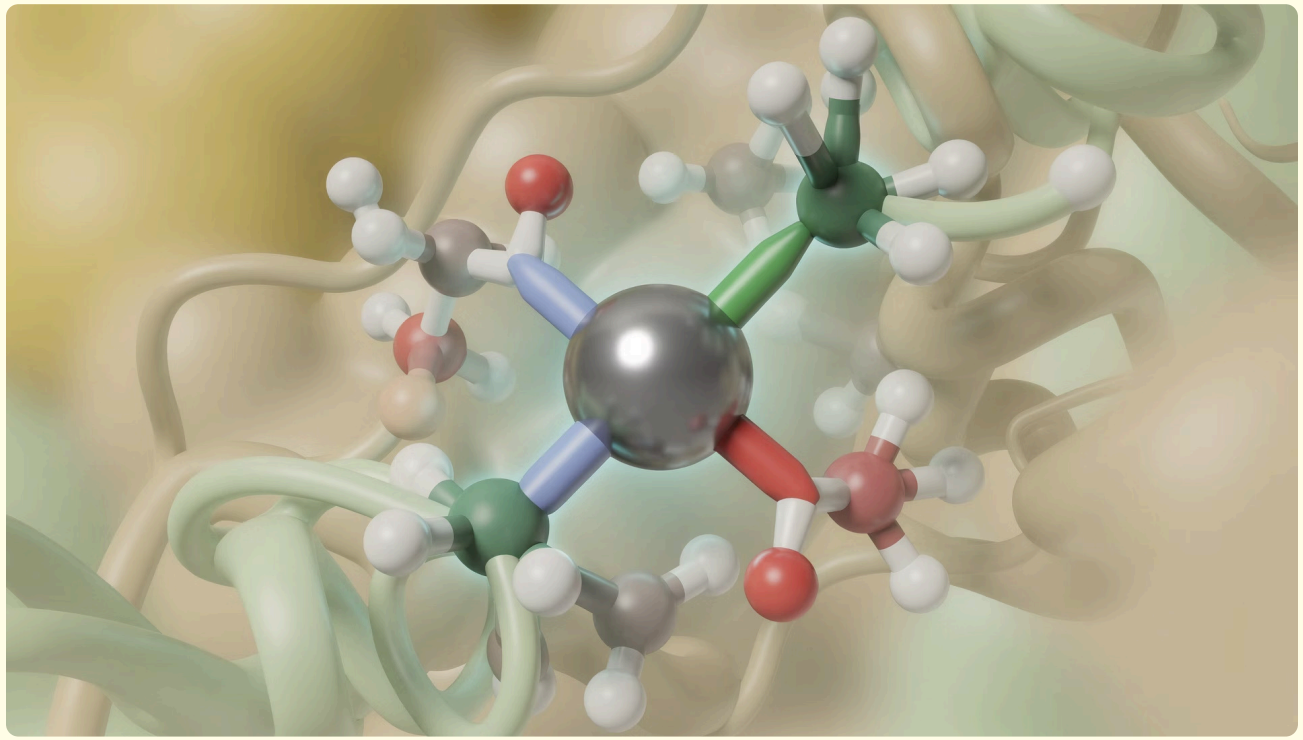
Yeşil Koşullar

Su, alkol veya amin katılması oda sıcaklığında, cıva kullanılmadan ve yüksek seçicilikle gerçekleştirilir.

Atom Ekonomisi

Altın katalizli alkin hidrasyonu **atom ekonomisi** yüksek (tüm atomlar ürüne dönüşür), atık üretmeyen yeşil bir süreçtir.

Asetilen Hidrataz: Tungstenin Biyolojik Rolü



Pelobacter acetylenicus gibi anaerobik bakterilerde bulunan bu enzim, aktif bölgesinde **tungsten (W)** metalini kullanarak asetileni asetaldehite dönüştürür — bilinen tek biyolojik alkin hidrasyon örneğidir.

- Tungsten, redoks yapmadan güçlü bir Lewis asidi gibi davranarak asetileni bağlar ve aktive eder
- Yakınındaki Asp13 kalıntısı su molekülünü aktive ederek proton transferini yönlendirir
- Kimyasal katalizörlerin yüksek sıcaklık ve asidik koşulda yaptığı iş, fizyolojik koşullarda ve muazzam bir hızla gerçekleştirilir

Metalsiz Fotoredoks Yöntemler

Son yıllarda görünür ışık ve organik fotokatalizörler (Eosin Y, 4CzIPN) kullanılarak alkinlerin halojenlenmesi ve fonksiyonlandırılması üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Işık Enerjisi

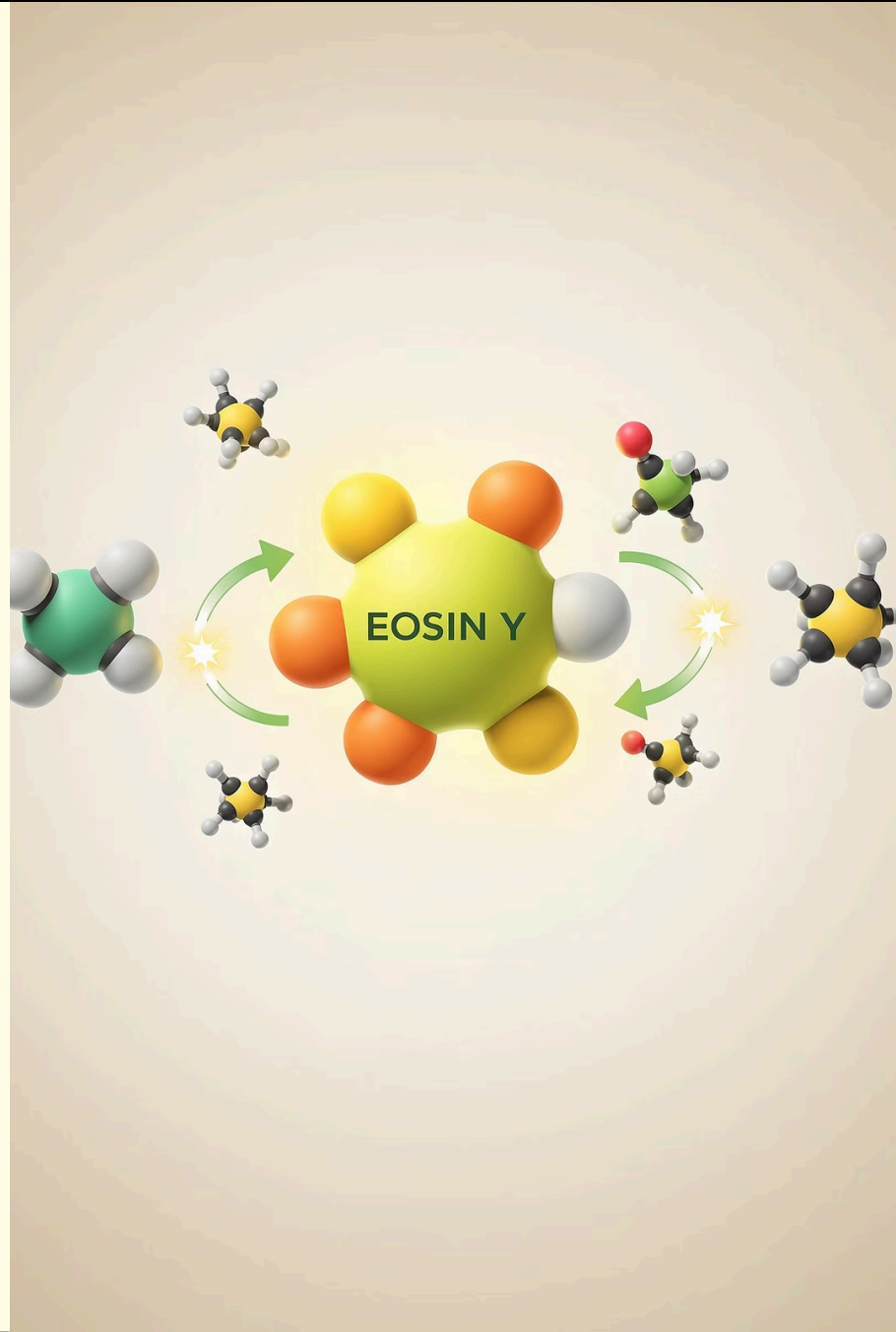
Işık enerjisi radikalik mekanizmaları tetikler; metal atığı üretilmez.

Metal Katalizörsüz Sentez

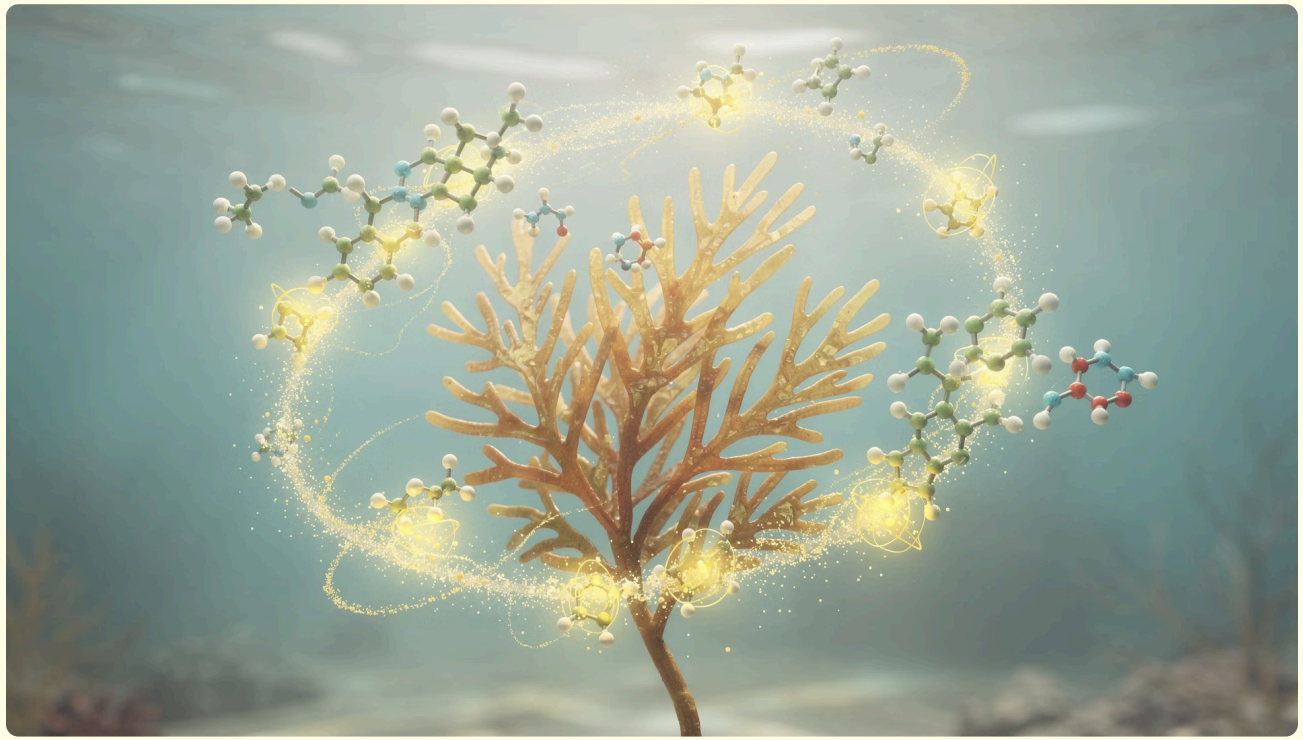
Metal katalizörü olmadan, yalnızca ışık ve basit tuzlarla alkinlerden α-haloketonların sentezlenmesi mümkün hale gelmiştir.

Sürdürülebilir Kimya

Bu yöntemler, sürdürülebilir kimya adına önemli bir yönelimi temsil etmektedir.



Halojenli Deniz Doğal Ürünleri: Kumusin



Deniz organizmaları (kırmızı algler, süngerler), avcılara karşı savunma amacıyla halojenli organik bileşikler üretir.

- *Laurencia* türü algler, yapısında vinil klorür veya vinil bromür motifleri içeren **Kumusin** ve benzeri C15-asetilenik bileşikler sentezler
- Bu bileşikler güçlü antibakteriyel, antifungal ve sitotoksik özellikler gösterir
- Sentez, **haloperoksidaz** enzimleri tarafından deniz suyundaki klorür ve bromür iyonları oksitlenerek elektrofilik halojen türleri oluşturulması ve bunların organik iskelete spesifik olarak eklenmesiyle gerçekleştirilir

Click Kimyası ve Farmasötik Sentez

Alkinlerin azidlerle bakır katalizli 1,3-dipolar siklokatılması (CuAAC), ilaç keşfinde devrim yaratan "Click Kimyası"nın temelini oluşturur.

Triazol Halkası

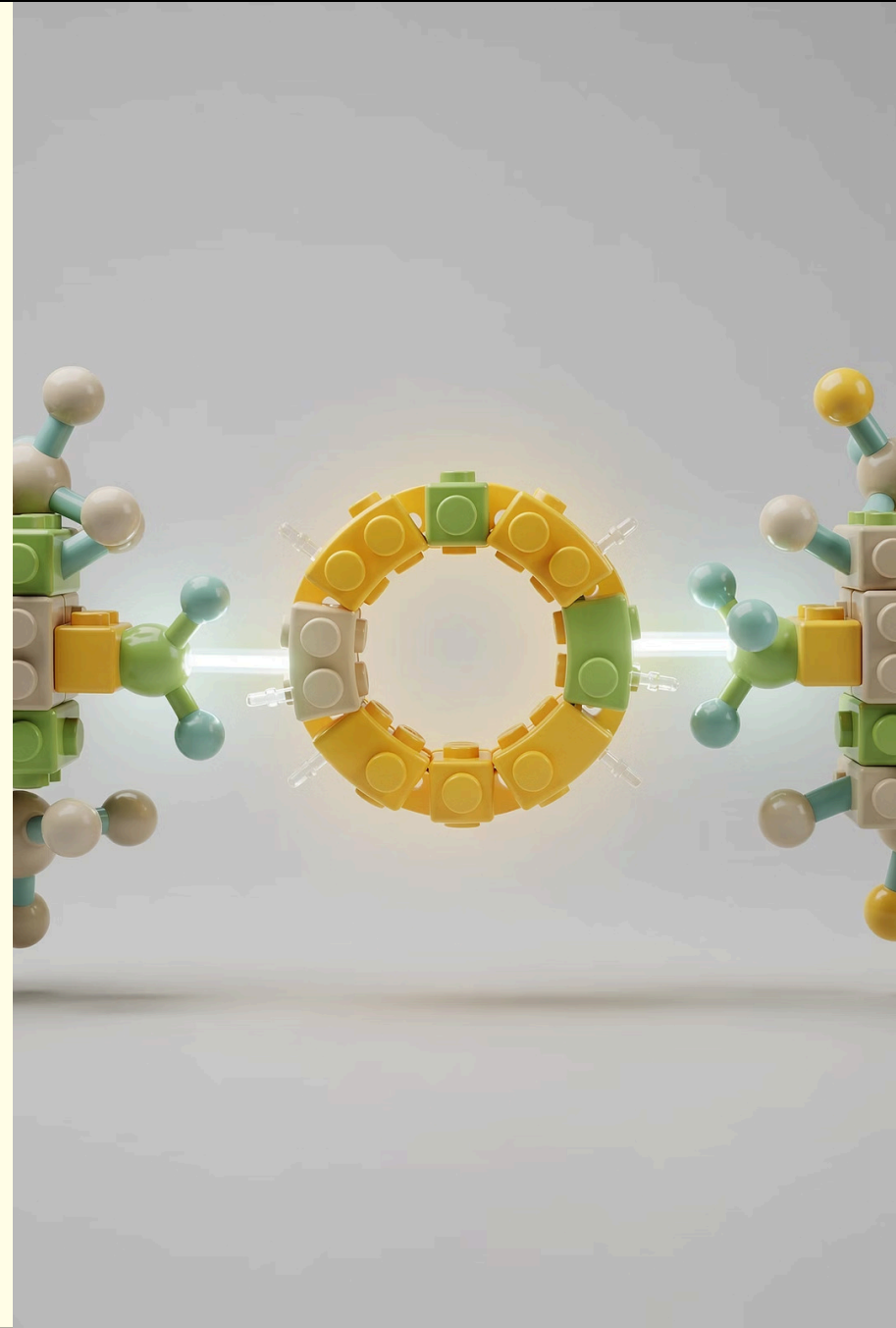
İki molekül parçası, oluşan **triazol halkası** aracılığıyla birbirine "moleküler lego" gibi bağlanır.

Biyolojik Kararlılık

Triazol halkası biyolojik sistemlerde kararlı, toksik değil; ilacın çözünürlük ve metabolik kararlılığını iyileştirebilir.

Çapraz Kenetleme

Vinil halojenürler ve ketonlar, Sonogashira, Suzuki, Heck gibi paladyum katalizli çapraz kenetleme reaksiyonlarında karmaşık ilaç moleküllerinin inşasında hayati ara ürünler olarak işlev görür.



Sentez: Tepkimelerin Karşılaştırmalı Özeti

Tepkime	Ürün	Ara Ürün / Mekanizma	Seçicilik
Hidrohalojenasyon (HX)	Vinil halojenür / Gem-dihalojenür	Vinil katyonu	Markovnikov (peroksitsiz), Anti-Markovnikov (peroksitli HBr)
Halojenasyon (X_2)	Trans-dihaloalken / Tetrahaloalkan	Köprülü halonyum iyonu	Anti-katılma, stereoseçici
Hidratasyon (H_2O / $HgSO_4$)	Metil keton	Enol → Keton totomerleşmesi	Markovnikov
Hidroborasyon (R_2BH, H_2O_2)	Aldehit	Syn-katılma / Enol	Anti-Markovnikov
Enzimatik hidratasyon (Asetilen Hidrataz)	Asetaldehit	W-Asp aktif bölgesi	Enzimatik spesifiklik

Failin Doğru Atfedilmesi: Felsefi Değerlendirme

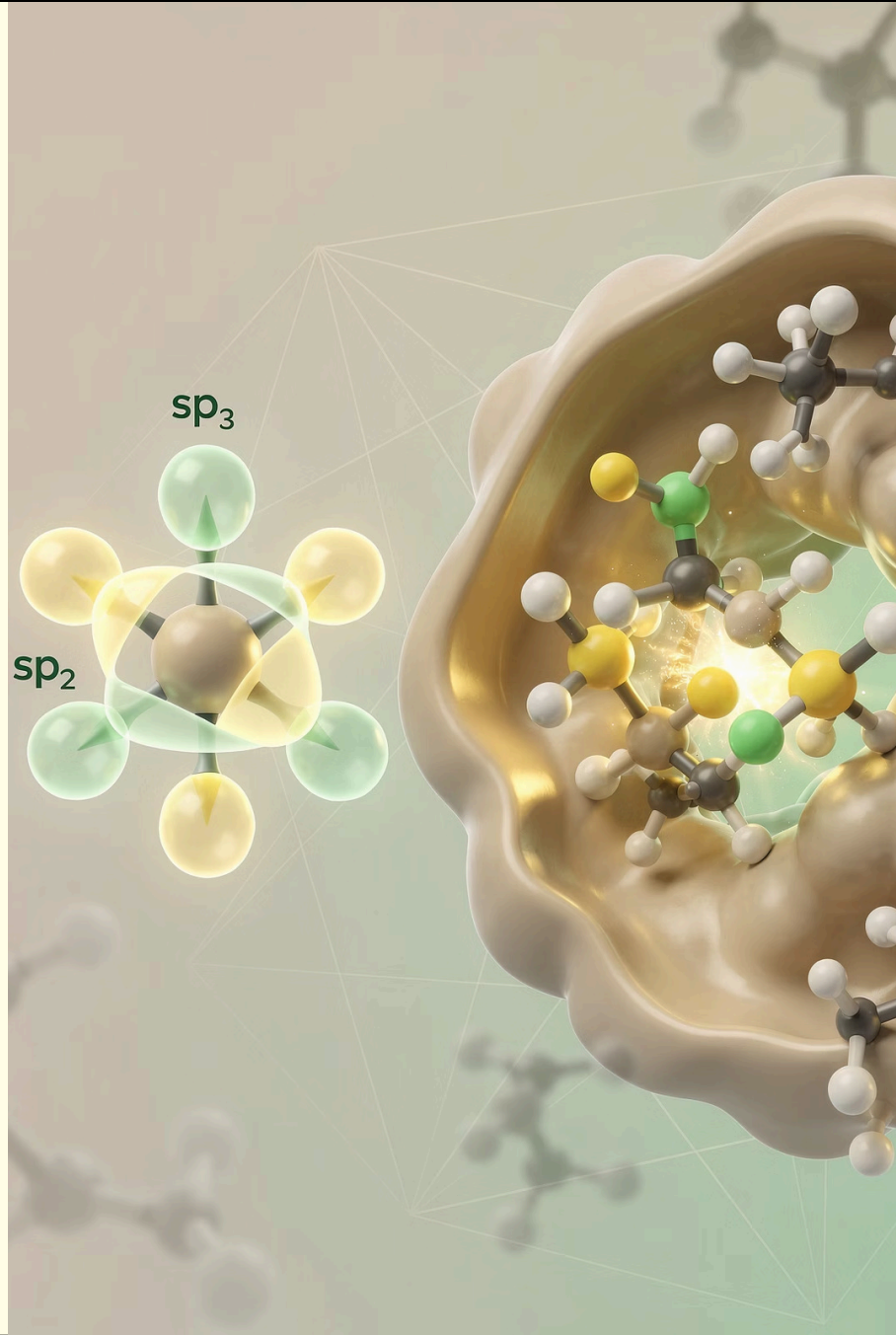
Karbon atomu sp hibritleşmesi yaparken, bir halojenür iyonuna bağlanırken veya bir enzimin aktif bölgesine yerleşirken kendi kararını vermez.

Görevli Olarak Madde

Termodinamik yasalar (Gibbs serbest enerjisi, entalpi, entropi) ve kuantum mekaniksel kurallar (orbital örtüşmesi, elektron yoğunluğu) ile çizilen sınırlar içinde hareket eden bir **görevlidir**.

Optimize Edilmiş Parametreler

Vinil katyonunun kararsızlığı, Markovnikov kuralının işleyişi, DNA bazlarının totomerik dengesi ve Asetilen Hidrataz'ın aktif bölge geometrisi, her biri yaşamın mümkün olabilmesi için çok dar aralıklarda optimize edilmiş parametrelerdir.

Bilim ve Tefekkür

Bilim bu kanunların "nasıl" işlediğini açıklar; tefekkür ise bu hassas ölçülerin ve kanunların kime ve neye hizmet etmek üzere maddeye kodlandığını sorgular.